

ANTIMICROBIAL PAPER

Patent Number: JP10001897
Publication date: 1998-01-06
Inventor(s): MINAMI HIROYUKI;; AKIMOTO KYOKO;; YOSHIMURA SHOJI
Applicant(s): RENGU CO LTD
Requested Patent: ☐ JP10001897 = (Japanese Patent Appln. Opened No. 1,897/1,998)
Application Number: JP19970075948 19970327
Priority Number(s):
IPC Classification: D21H21/36; A01N25/08; A01N25/34; A01N59/16; B32B29/06
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a sheet of antimicrobial paper capable of effectively manifesting antimicrobial and antifungal effects by adding a silver-based antimicrobial agent and an alkali metallic salt to a sheet of paper containing an antimicrobial inhibitor such as lignin therein.

SOLUTION: This sheet of antimicrobial paper is prepared by adding a silver based antimicrobial agent comprising a cross-linking type silver carboxymethyl cellulose and an alkaline metallic salt of a carboxyl group-containing compound such as calcium carboxymethyl cellulose to paper layers ranging from a surface layer to the second layer of a sheet of multilayered paper containing an antimicrobial inhibitor such as lignin therein and forming the sheet of paper at a ratio of the present alkaline earth metallic salt/antimicrobial inhibitor within the range of 2 μ mol to 20mmol/g.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-1897

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月6日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 2 1 H 21/36			D 2 1 H 5/22	D
A 0 1 N 25/08			A 0 1 N 25/08	
25/34			25/34	A
59/16			59/16	A
B 3 2 B 29/06			B 3 2 B 29/06	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁)				

(21) 出願番号 特願平9-75948
(22) 出願日 平成9年(1997) 3月27日
(31) 優先権主張番号 特願平8-95217
(32) 優先日 平8(1996) 4月17日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000115980
レンゴー株式会社
大阪府大阪市福島区大開 4丁目1番186号
(72) 発明者 南 裕幸
福井県坂井郡金津町自由ヶ丘1丁目8番10
号 レンゴー株式会社福井研究所内
(72) 発明者 秋本 恭子
福井県坂井郡金津町自由ヶ丘1丁目8番10
号 レンゴー株式会社福井研究所内
(72) 発明者 吉村 昌治
福井県坂井郡金津町自由ヶ丘1丁目8番10
号 レンゴー株式会社福井研究所内
(74) 代理人 弁理士 鎌田 文二 (外2名)

(54) 【発明の名称】 抗菌紙

(57) 【要約】

【課題】 銀含有抗菌剤の使用量を増加させずに、抗菌性阻害物質を有しても有効な抗菌・防かび作用を示す抗菌紙を提供することである。

【解決手段】 抗菌性阻害物質を含有する紙に銀含有抗菌剤及びアルカリ土類金属塩を配する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 抗菌性阻害物質を含有する紙に銀含有抗菌剤及びアルカリ土類金属塩を配してなる抗菌紙。

【請求項2】 上記紙は、所定数の紙層からなる紙であり、上記アルカリ土類金属塩と上記抗菌性阻害物質を含有する上記紙層中の抗菌性阻害物質の存在比が、アルカリ土類金属／抗菌性阻害物質＝ $2\mu\text{mole/g} \sim 200\text{mmole/g}$ である請求項1に記載の抗菌紙。

【請求項3】 アルカリ土類金属塩が、カルボキシル基含有化合物のアルカリ土類金属塩である請求項1又は2に記載の抗菌紙。

【請求項4】 銀含有抗菌剤が、カルボキシル基含有化合物の銀塩である請求項1から3のいずれかに記載の抗菌紙。

【請求項5】 カルボキシル基含有化合物がカルボキシメチルセルロースである請求項3又は4に記載の抗菌紙。

【請求項6】 上記銀含有抗菌剤及びアルカリ土類金属塩を配する紙層が多層紙の表層から第2層目の紙層である請求項2から5のいずれかに記載の抗菌紙。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は抗菌紙に関し、詳しくは、リグニン等の抗菌性阻害物質を含有するパルプからなる抗菌紙に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、紙や繊維製品等に適用できる抗菌剤として、銀、銅、亜鉛等の抗菌・防かび性を有する抗菌性金属が知られている。抗菌性金属は、金属イオンが微生物細胞に吸収された際、呼吸や電子伝達系等の基礎代謝を阻害し、又は細胞膜における物質移動を阻害して抗菌・防かび性を発揮していると考えられている。

【0003】このような抗菌性金属のうち銀は、食器類や義歯に使用されているように、金属の状態では人体に吸収され難く安全性の高い金属であるが、硝酸銀水溶液のような銀イオンの状態では、消毒剤としても有効な抗菌・防かび効果を発揮する。

【0004】しかし、液状では取扱が不便であり用途も限定されるので、銀を活性炭に担持させて抗菌剤とするものや、銀を無機イオン交換体であるゼオライト、溶解性ガラスや粘土鉱物に担持させたものが知られている（特開平4-73294号公報等参照）。

【0005】また、有機化合物に銀を担持させた抗菌剤として、アクリル酸やメタクリル酸等のカルボキシル基含有モノマーの重合体、又はこれらとポリスチレンとの共重合体の銀塩等（特開昭53-109941号公報等）が知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの銀成分を含有する抗菌剤は、ろ紙、NBKP、LBK

P、DP等の漂白されたパルプからなる紙に用いる場合には、有効に抗菌・防かび作用を示すものの、NUK P、LUKP等の未漂白パルプを用いた紙や段ボールや新聞紙等の古紙を用いた再生紙に用いる場合は、それらに含有されるリグニンやヘミセルロース等と考えられる抗菌性阻害物質により銀含有抗菌剤中の銀が取り込まれるため、有効な抗菌・防かび作用を示すことができない。有効な抗菌・防かび作用を示すには、銀含有抗菌剤の使用量を増加させる必要があり効率的ではない。

【0007】そこで、この発明の課題は、銀含有抗菌剤の使用量を増加させずに、抗菌性阻害物質を有しても有効な抗菌・防かび作用を示す抗菌紙を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するため、この抗菌紙の発明は、抗菌性阻害物質を含有する紙に銀含有抗菌剤及びアルカリ土類金属塩を配してなる。

【0009】銀含有抗菌剤に含有される銀よりもリグニン等の抗菌性阻害物質に取り込まれやすいアルカリ土類金属を含有するアルカリ土類金属塩を抗菌剤と共に、上記リグニン等の抗菌性阻害物質を含有する紙に配したので、リグニン等の抗菌性阻害物質に取り込まれる銀の量を低く抑えることができ、抗菌・防かび効果を有効に発揮させることができる。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施形態を説明する。

【0011】この発明に用いられる抗菌紙は、抗菌性阻害物質を含有する紙に銀含有抗菌剤及びアルカリ土類金属塩を配してなる。

【0012】上記の抗菌性阻害物質を含有する紙は、所定数の紙層からなる紙であり、上記抗菌性阻害物質は、この紙全体、又はこの紙の所定の紙層に含有されている。上記紙の例としては、単層紙、多層紙又は合紙をあげることができる。また、上記銀含有抗菌剤及びアルカリ土類金属塩は、上記の抗菌性阻害物質を含有する紙全体、又は、この紙の少なくとも1つの紙層、紙層間、又は接着層に銀含有抗菌剤及びアルカリ土類金属塩を配することができる。

【0013】上記単層紙とは、1層抄きにより製造される、1層の紙層からなる紙である。また、上記多層紙とは、多層抄きにより製造される、複数の紙層からなる紙である。さらに、上記合紙とは、上記単層紙を1つの紙層として複数の紙層が積層され、紙層間に接着層を配して接合された紙である。

【0014】上記各種紙の紙層が、ろ紙、NBKP、LBKP、DP等の漂白されたパルプから形成される場合は、リグニンやヘミセルロース等と考えられる抗菌剤の効果を阻害する物質、いわゆる、抗菌性阻害物質の含有量がほとんどないので、抗菌剤を用いても抗菌・防かび

効果が阻害されることはない。これに対し、上記各種紙の紙層が、NUKP、LUKP等の未漂白パルプや、再生紙パルプから形成される場合は、上記抗菌性阻害物質を含むため、銀含有抗菌剤を用いた場合、抗菌・防かび効果が阻害されることが生じる。

【0015】このとき、銀含有抗菌剤と共にアルカリ土類金属を添加すると、上記阻害を抑止することができる。すなわち、上記抗菌性阻害物質を含む紙が上記単層紙の場合は、銀含有抗菌剤及びアルカリ土類金属塩を抄紙時に配することで、抗菌・防かび作用を発揮させることができる。

【0016】また、上記抗菌性阻害物質を含有する紙層を少なくとも1つ含む上記多層紙の場合は、上記多層紙の紙層全てに銀含有抗菌剤及びアルカリ土類金属塩を抄紙時に配すると、抗菌・防かび作用を発揮させることができる。しかし、銀含有抗菌剤は所定の濃度を有していれば、抗菌・防かび作用を発揮し得るので、上記多層紙のうち、上記抗菌性阻害物質を含有する紙層のみに所定濃度の銀含有抗菌剤及びアルカリ土類金属塩を配すると、抗菌・防かび作用を発揮させることができる。この場合、上記多層紙に含まれる銀含有抗菌剤の全体量を低減させることができる。

【0017】上記銀含有抗菌剤及びアルカリ土類金属塩を配する紙層は、上記抗菌性阻害物質を含有する紙層が複数ある場合であっても、少なくとも1つの紙層に配すればよい。また、上記銀含有抗菌剤及びアルカリ土類金属塩を配する紙層の位置は、上記抗菌性阻害物質を含有する紙層が複数の場合、外界と接触する表層に近いほうが好ましい。

【0018】さらに、上記銀含有抗菌剤及びアルカリ土類金属塩を配する紙層は、上記抗菌性阻害物質を含有する紙層に配しても、上記抗菌性阻害物質を含有する紙層とは別の紙層に配してもよい。

【0019】ところで、上記多層紙の表層は、一般に上記抗菌性阻害物質を含有しない紙層から形成される場合が多く、表層から第2層目以降の各紙層は、一般に上記抗菌性阻害物質を含有する紙層から形成される場合が多い。上記抗菌性阻害物質を含有しない点、及び人体等と接触する点等から、上記表層には、上記銀含有抗菌剤及びアルカリ土類金属塩を配さないようにすることが好ましい。また、上記表層が上記抗菌性阻害物質を含有する場合でも、人体等と接触するので、安全性の面から上記銀含有抗菌剤を表層に配さない方が好ましい。

【0020】この場合、表層以外の表層に近い紙層に上記銀含有抗菌剤及びアルカリ土類金属塩を配しても、抗菌・防かび効果を発揮しやすく好ましい。特に、表層から見て第2層目や第3層目の紙層、とりわけ第2層に配することがより好ましい。

【0021】また、上記銀含有抗菌剤及びアルカリ土類金属塩を、上記のように抄紙によって、所定の紙層に抄

き込む以外に、上記合紙の紙層間に介される接着層に含有させてもよく、また、紙層の間に噴霧して配してもよい。

【0022】多層紙の紙層の間に噴霧する場合、上記銀含有抗菌剤及びアルカリ土類金属塩は、全ての紙層の間に噴霧して配してもよいが、上記の抄紙による場合と同様に、任意の紙層の間に噴霧することができる。例えば、上記抗菌性阻害物質を含有する所定の紙層及びそれと接する紙層との間や、上記抗菌性阻害物質を含有する所定の紙層より外側の紙層及びこれと接する紙層との間に噴霧して配することができる。このとき、上記所定の紙層は、上記の場合と同様に、表層以外の表層に近い紙層が好ましく、表層から見て第2層目の紙層がより好ましい。また、その所定の紙層の上下の少なくとも一方に噴霧してもよい。

【0023】合紙の場合、上記銀含有抗菌剤及びアルカリ土類金属塩は、上記接着層のいずれかに含有させてもよく、例えば、上記抗菌性阻害物質を含有する所定の紙層と接する接着層や、上記抗菌性阻害物質を含有する所定の紙層とは別の紙層と接する接着層に含有させてもよい。このとき、この接着層は、上記の場合と同様に、表層に近い方が好ましく、表層から見て第1層目と第2層目の紙層間に配することがより好ましい。

【0024】また、その所定の紙層と接する接着層が、上記紙層の上下に2つある場合、少なくとも一方の層に上記銀含有抗菌剤及びアルカリ土類金属塩を含有させればよい。

【0025】ところで、上記の銀含有抗菌剤及びアルカリ土類金属塩は、異なる紙層、層間、又は接着層に設けてもよい。すなわち、上記アルカリ土類金属塩を上記銀含有抗菌剤が設けられた紙層、層間、又は接着層より、上記抗菌性阻害物質を有する紙層に近い紙層、層間、又は接着層に設けることができる。このようにすることにより、上記抗菌性阻害物質は、銀含有抗菌剤と接触する前にアルカリ土類金属塩と接触して、上記抗菌性阻害物質がアルカリ土類金属分を保持するので、銀分を保持することを抑制し、抗菌作用の阻害が防止される。

【0026】この発明に用いられる上記抗菌剤は、抗菌・防かび成分として銀を含有する銀含有抗菌剤であり、そのような抗菌剤としては、無機系の銀含有抗菌剤や有機系の銀含有抗菌剤がある。無機系の銀含有抗菌剤としては、無機イオン交換体であるゼオライトに銀を担持させたものや、溶解性ガラスや粘土鉱物に担持させたものがあげられる。

【0027】また、有機系の銀含有抗菌剤としては、有機化合物に銀を担持したものや有機化合物の銀塩等があげられ、具体的には、アクリル酸やメタクリル酸等のカルボキシル基含有モノマーの重合体、又はこれらとポリスチレンとの共重合体等のカルボキシル基含有化合物の銀塩や、繊維等に親和性のあるセルロース系高分子重合

体、例えば、カルボキシメチルセルロース（以下、CMCと称する。）の銀塩（以下、CMC-Agと称する。）があげられる。

【0028】上記CMC-Agは紙や繊維に対する親和性に優れており、しかもその骨格構造が柔軟であるので、菌体との接触が容易であり、比較的少量の銀量で抗菌・防かび効果を発揮する。銀量を少なくできるので、可視光線、紫外線又は熱によって酸化されにくい。

【0029】また、上記CMC-Agは、所定のカルボキシル基の置換度条件で保持する銀の量を調節することにより、銀の遊離を抑制し、安全性に優れかつ高い抗菌・防かび作用とその持続性を発揮させることができる。さらに、CMC-Ag等のCMC化合物に架橋構造を導入したものは水に不溶性となって、水と接する用途に対しても使用可能となる。

【0030】CMC-Ag等のCMC化合物に架橋構造を形成させるには、CMC化合物に架橋剤を配合し、イソプロピルアルコール、アセトン、エタノール、メタノール等の反応溶媒中で架橋反応させることで行うことができる。上記架橋剤としては、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドやグリオキサールなどのアルデヒド類、ジメチロール尿素、ジメチロールエチレン尿素やジメチロールイミダゾリン等のN-メチロール化合物、シュウ酸、マレイン酸、コハク酸、リンゴ酸やポリアクリル酸等の高価カルボン酸、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルやジエポキシブタン等の高価エポキシ化合物、ジビニルスルホンやメチレンビスアクリルアミド等のジビニル化合物、ジクロロアセトン、ジクロロプロパノールやジクロロ酢酸等の高価ハロゲン化合物、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン等のハロヒドリン化合物等をあげることができる。

【0031】CMC化合物に架橋構造を形成させる他の方法としては、セルロースを架橋した後、カルボキシメチル化してもよい。

【0032】このCMC-Agのカルボキシメチル化度、すなわち、カルボキシメチル基の置換度（以下、DSと称する。）と銀含有量は、CMC-Agの銀の遊離度を調整する点から、DSが0.4～1.0が好ましく、銀含有量は、0.01～1重量%が好ましい。DSが0.4未満の場合は、銀に対し余剰カルボキシル基が少なくなると、銀がCMCから遊離しやすくなり好ましくなく、また、1.0を越えると、CMCが親水性から疎水性に移行して抗菌・防かび性を十分に発揮できなくなる傾向があると考えられ、さらに製造工程でカルボキシメチル基を導入する工程が煩雑となって経済性及び実用性が低くなる。また、銀含有量が0.01重量%未満では、上記DSの値にかかわらず、有効な抗菌・防かび性が得られず、1重量%を越えると、銀イオンが遊離しやすくなり、抗菌・防かび性を持続させるにくくなる。

【0033】この発明に用いられるアルカリ土類金属塩は、アルカリ土類金属を有する無機化合物又は有機化合物であり、アルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、バリウム等をあげることができる。また、無機化合物としては、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩をあげることができ、有機化合物としてはカルボキシル基含有化合物があげられ、具体的には、アクリル酸やメタクリル酸の単独重合体や共重合体、又はCMCをあげることができる。これらの中でも、アルカリ土類金属の遊離を制御する点で、カルボキシル基含有化合物が特に好ましい。

【0034】このアルカリ土類金属塩の供給源としては、特に限定されるものではなく、任意の供給源を採用することができるが、アルカリ土類金属塩を含有する抄紙白水を用いることもできる。

【0035】上記の中でもCMCを用いたものは、紙や繊維に対する親和性に優れており、しかもその骨格構造が柔軟であるので、紙や繊維に対する定着性の面から好ましい。CMCを用いたアルカリ土類金属塩（以下、CMC-アルカリ土類金属と称する。）の具体例としては、CMCのマグネシウム塩（以下、CMC-Mgと称する。）、CMCのカルシウム塩（以下、CMC-Caと称する。）、CMCのバリウム塩（以下、CMC-Baと称する。）等があげられる。アルカリ土類金属を抗菌性阻害物質に有効に取り込ませ、銀含有抗菌剤の抗菌効果を有効に発揮させるCMC-アルカリ土類金属は、CMC-Mgが最も効果的で、次いでCMC-Ca、CMC-Baの順となる。

【0036】このCMC-アルカリ土類金属のDSは、アルカリ土類金属の遊離度を調整する点から、0.4～1.0が好ましく、アルカリ土類金属含有量は、DSに対する金属置換率5～100%であることが好ましい。

【0037】また、カルボキシル基含有化合物の同一分子中に複数のカルボキシル基を有している場合、同一分子中に銀塩及びアルカリ土類金属塩の複合塩を有するカルボキシル基含有化合物を用いると、その化合物1種で、銀含有抗菌剤及びアルカリ土類金属塩の両方の効果を発揮することができる。このような化合物の例として、CMCの銀塩及びカルシウム塩等のアルカリ土類金属塩の複合塩（以下、CMC-Ag・Caと称する。）をあげることができる。

【0038】この場合、使用される上記複合塩の量は、紙の坪量に見合う銀の添加量及び抗菌性阻害物質を抑制することに見合うアルカリ土類金属の添加量を同時に満たす複合塩の量を添加すればよい。このとき、必要な銀量やアルカリ土類金属の量は、CMCの銀塩及びCMCのアルカリ土類金属それぞれ別個の化合物を加える場合の銀量やアルカリ土類金属の量と同等である。しかし、CMCの銀塩及びカルシウム塩等のアルカリ土類金属塩の複合塩を用いた場合は、必要量の銀量やアルカリ土類

金属の量を使用しても、担体的な役割を有するCMCの使用量を削減することができる。このため、一般的に、20%程度の使用量の削減が可能となる。

【0039】なお、この複合塩を使用した場合は、アルカリ土類金属が銀よりCMCから遊離しやすいので、銀が抗菌性阻害物質にトラップされるのを防止でき、抗菌・防かび作用を維持させることができる。

【0040】上記銀含有抗菌剤及びアルカリ土類金属塩は、上記のように、紙層に入れる場合は、抄紙により添加され、接着層に入れる場合は、接着層に混ざることにより添加される。また、紙層と紙層の間に配するとき、スプレー等により噴霧することによって添加される。

【0041】抄紙によって添加される銀含有抗菌剤の量は、特に限定されるものではないが、銀含有抗菌剤が添加される紙層1gにおいて、抗菌剤に含まれる銀量で、0.31~1.2mg/gが好ましく、0.47~0.94mg/gがより好ましい。0.31mg/g未満では、抗菌剤として効力を十分に発揮することができない。また、1.2mg/gを越える量でも、抗菌剤としての効力を十分に発揮するが、その能力は1.2mg/gのときと大差ない。

【0042】さらに、銀含有抗菌剤を添加しない紙層に大量のリグニン等の抗菌性阻害物質を有する場合、上記条件下でも効果を発揮しない場合が生ずる。このため、銀含有抗菌剤の量は、添加される多層紙全体1gにおいて、抗菌剤に含まれる銀量で0.056~0.21mg/gが好ましく、0.084~0.17mg/gがより好ましい。0.056mg/g未満では、抗菌剤として効力を十分に発揮することができない。また、0.21mg/gを越える量でも、抗菌剤としての効力を十分に発揮するが、その能力は0.21mg/gのときと大差ない。

【0043】また、銀含有抗菌剤を接着層に混ぜたり、紙層と紙層の間に噴霧する場合は、抄紙により添加する場合に比べて銀含有抗菌剤を薄い層に集中して配することができるので、濃縮された状態となり、抄紙の場合より少ない量で抗菌・防かび効果を発揮する。このときの銀含有抗菌剤の量は、特に限定されるものではないが、銀含有抗菌剤が添加される紙層1gにおいて、抗菌剤に含まれる銀量で0.16~0.78mg/gが好ましく、0.31~0.63mg/gがより好ましい。0.16mg/g未満では、抗菌剤として効力を十分に発揮することができない。また、0.78mg/gを越える量でも、抗菌剤としての効力を十分に発揮するが、その能力は0.78mg/gのときと大差ない。

【0044】さらに、銀含有抗菌剤を添加しない紙層に大量のリグニン等の抗菌性阻害物質を有する場合、上記条件下でも効果を発揮しない場合が生ずる。このため、銀含有抗菌剤の量は、添加される多層紙全体1gにおい

て、抗菌剤に含まれる銀量で0.028~0.14mg/gが好ましく、0.056~0.11mg/gがより好ましい。0.028mg/g未満では、抗菌剤として効力を十分に発揮することができない。また、0.14mg/gを越える量でも、抗菌剤としての効力を十分に発揮するが、その能力は0.14mg/gのときと大差ない。

【0045】上記アルカリ土類金属塩の添加量は、紙に含有されるリグニンやヘミセルロース等の抗菌性阻害物質の量によって影響される。この添加量は、紙に含有される抗菌性阻害物質のうちリグニンを指標として求めることができる。すなわち、リグニンの量が多いと、それに比例して他の抗菌性阻害物質も多くなる傾向にあり、抗菌性阻害物質に取り込まれる銀含有抗菌剤中の銀の量が増加する。これを抑止するために、上記アルカリ土類金属塩の添加量を増加させる必要がある。

【0046】具体的には、添加するアルカリ土類金属塩中のアルカリ土類金属の量は、含有される抗菌性阻害物質（指標としてリグニン）に対して、2μmole/g~200mmole/gが好ましく、20μmole/g~20mmole/gがより好ましい。アルカリ土類金属塩中のアルカリ土類金属の量が抗菌性阻害物質（指標としてリグニン）に対して2μmole/gより少ないと、銀含有抗菌剤中の銀がほとんど抗菌性阻害物質に取り込まれるため、抗菌・防かび作用が低下し好ましくない。また、200mmole/gより多いと、アルカリ土類金属自体がかび等の養分となるため、却ってかび等の繁殖の原因となるおそれがある。

【0047】上記単層紙、多層紙又は合紙は、上記の銀含有抗菌剤やアルカリ土類金属塩以外に、通常用いられる定着剤、紙力増強剤、内添サイズ剤、表面サイズ剤、防滑剤、染料等を添加することができる。この中でも定着剤は、上記抗菌剤又はアルカリ土類金属塩の定着量を増加させて抗菌・防かび作用を維持するために有効である。

【0048】このような定着剤としては、上記抗菌剤及びアルカリ土類金属塩を抄紙により添加する場合は、これらを定着させるため歩留り向上剤を用いることができ、また、噴霧により配する場合は、紙層間に噴霧することから、剥離を防止する層間紙力剤を用いることができる。さらに、接着層に添加する場合は、紙層と紙層を接合させる接着剤を用いることができる。

【0049】上記歩留り向上剤としては、アクリルアミドとカチオン性モノマーとの共重合体、カチオン変性でんぷん、ポリエチレンイミン、カチオン変性ポリアクリルアミド等のカチオン性定着剤があげられる。この中でも、分子量が高く、カチオン度の低いものが高歩留り率を示した。

【0050】この歩留り向上剤を用いる場合は、その添加量は、紙1gに対して、0.1~25mgが好まし

い。0.1mg未満の場合は、歩留り向上剤を使用する利点が現れず、また、25mgを越えて用いると、地合等に悪影響を与える場合がある。

【0051】上記層間紙力剤としては、コーンスターチ、馬鈴薯でんぷん、変性でんぷん等のでんぷん類や、変性ポリアクリルアミド類が用いられる。

【0052】また、上記接着剤としては、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、酢酸ビニル-エチレン共重合体、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、ゴムラテックス、でんぷん、デキストリン、にかわ、カゼイン等が用いられる。

【0053】この層間紙力剤及び接着剤を用いる場合は、1.0~15g/m²が好ましい。1.0g/m²未満の場合は、層間紙力剤及び接着剤を使用する利点が現れず、また、15g/m²を越えて用いることもできるが、効果は15g/m²の場合と大差ない。特に、層間紙力剤及び接着剤としてでんぷんを大量に用いた場合は、かび等が繁殖しやすい傾向となる。

【0054】上記以外の添加剤としては、リン酸カルシウムを用いることができる。このリン酸カルシウムは、塩素分を吸着させることができるため、抄紙白水中の塩素分を吸着させることができる。したがって、抄紙中の単層紙或多層紙にリン酸カルシウムを含む懸濁液を噴霧すると、抄紙白水から抄紙に移行した塩素分が吸着されるので、その後に銀含有抗菌剤を噴霧すれば、抗菌・防かび効果を発揮させることができる。なぜなら、抗菌剤中の銀分と塩素より生成した塩化銀は、抄紙白水中に容易に流出して紙層にとどまらないのに対して、塩素がリン酸カルシウムに吸着された後では、抗菌剤中の銀分は、そのまま紙層中にとどまるからである。

【0055】

【実施例】以下、この発明の実施例について示す。なお、特に断らない限り、%は重量%を示す。

【0056】まず、実験で用いる銀含有抗菌剤及びアルカリ土類金属塩を製造した。その製造例を下記に示す。

【0057】(製造例1) 架橋型カルボキシメチルセルロースナトリウム(以下、架橋型CMC-Naと称する。)の合成

CMC-Na 60.423g (DS=0.62、重合度=約1200、水分率:7.95%、無水物56.62g)をインプロパノール208ml及び水114mlに懸濁後、エピクロロヒドリン9.1g(7.7ml)を加えた。次いで、4NNaOH 24.5mlを滴下後、反応混液を80℃に加温し3時間攪拌した。反応後、濾過及び水洗して脱アルカリして中性とし、メタノールで洗浄後、真空乾燥して架橋型CMC-Na 53.2394g(水分率3.84%、無水物51.195g)を得た。なお、この時のイオン交換容量は2.576meq/g、DSは0.53であった。また、同一のCMC-Naを用い、反応条件(エピクロロヒドリン量等)を調

整して、架橋型CMC-Na (DS=0.54、0.55、0.56、0.58)をそれぞれ製造した。

【0058】(製造例2) 架橋型CMC-Agの合成
製造例1で製造した架橋型CMC-Na 31.198g (DS=0.53、水分率:3.84%、無水物:30g)を水200mlに懸濁後、硝酸銀140.57mgを加えて遮光下に70時間攪拌した。沈殿物を濾取し、50%メタノール、100%メタノールの順に洗浄し、真空乾燥後、架橋型CMC-Ag 30.948g(水分率:3.29%、無水物:29.93g)を得た。銀含有率を原子吸光分析法で測定すると、銀含有率は0.28%(無水物)、0.27%(含水物)であった。また、製造例1に記載の架橋型CMC-Na (DS=0.56、0.55、0.54、0.58、0.55)を用い、反応条件(硝酸銀等)を調整して銀含有率がそれぞれ、0.29%、0.30%、0.44%、0.57%、0.65%の架橋型CMC-Agを製造した。

【0059】(製造例3) 架橋型CMC-Caの合成
製造例1に記載の架橋型CMC-Na 7.0347g (DS=0.54、水分率:9.20%、無水物:6.3875g)を水200mlに懸濁後、硝酸カルシウム・四水和物2.7788gを加えて70.6時間振盪した。反応後、水、メタノールで洗浄し、真空乾燥後、架橋型CMC-Ca 5.79g(水分率:3.04%、無水物:5.614g)を得た。カルシウム含有率を原子吸光分析法で測定すると、カルシウム含有率は4.76%(含水物で4.61%)であった。また、製造例1に記載の架橋型CMC-Na (DS=0.58)を用い、反応条件(硝酸カルシウム等)を調整してカルシウム含有率が4.84%の架橋型CMC-Caを製造した。

【0060】(製造例4) 架橋型CMC-Mgの合成
製造例1に記載の架橋型CMC-Na 4.0729g (DS=0.55、水分率:1.74%、無水物:4.003g)を水200mlに懸濁後、硝酸マグネシウム・六水和物1.6629gを加えて86.9時間振盪した。反応後、水、メタノールで洗浄し、真空乾燥後、架橋型CMC-Mg 4.0659g(水分率:1.74%、無水物:3.8703g)を得た。マグネシウム含有率を原子吸光分析法で測定すると、マグネシウム含有率は2.67%(含水物で2.62%)であった。

【0061】(製造例5) 架橋型CMC-Ag・Caの合成
製造例1に記載の架橋型CMC-Na 22.7649g (DS=0.55、水分率:4.91%、無水物:21.6571g)を水200mlに懸濁後、硝酸銀131.2g、硝酸カルシウム・四水和物2.637gを加えて、163時間振盪した。反応後、水、メタノールで洗浄し、真空乾燥後、架橋型CMC-Ag・Ca 21.7077g(水分率:2.65%、無水物:21.1324g)を得た。銀及びカルシウム含有率を原子吸光分

析法で測定すると、銀含有率は0.33% (含水物で0.32%) で、カルシウム含有率は1.89% (含水物で1.84%) であった。また、製造例1に記載の架橋型CMC-Na (DS=0.53) を用い、反応条件 (硝酸銀や硝酸カルシウム等) を調整して、銀含有率が0.37%、カルシウム含有率が0.86%の架橋型CMC-Ag・Caを製造した。さらに、製造例2に記載の架橋型CMC-Ag (DS=0.56、銀含有率: 0.29%) を用い、反応条件 (硝酸カルシウム等) を調整して、水分率: 2.54%、銀含有率が0.28%、カルシウム含有率が1.32%の架橋型CMC-Ag・Caを製造した。

【0062】 (実施例1~9) 抄紙時の添加による銀含有抗菌剤及びアルカリ土類金属塩の添加

古紙からなる5層抄きライナーを各層毎に剥離し、その各層の離解物を用いて、各層の紙層を抄紙した。抄紙するとき、表層から第2層目の紙層 (いわゆる、表下) については、次の条件に従って、銀含有抗菌剤及びアルカリ土類金属塩を添加した。上記第2層の紙層の坪量が 64 g/m^2 になるように紙料を調製し、銀含有抗菌剤として、製造例2で製造した架橋型CMC-Ag (DS=0.55、銀含有率: 0.30%)、及びアルカリ土類金属塩として製造例3に記載の架橋型CMC-Ca (DS=0.54、カルシウム含有率: 4.76%) を表1及び表2に示す量添加して抄紙し、その後、各層を重ねて圧縮乾燥して、5層ライナーを製造した。得られた5層ライナーを下記の方法にしたがって防かび試験を行った。14日経過後の結果を表1及び表2に示す。なお、表中の「Ag/紙」は、紙 (第2層の紙層又は多層紙全体) 1gに添加したCMC-Ag中のAgの量 (mg) を示し、「Ca/リグニン」は、紙 (第2層の紙層又は多層紙全体) 中に含まれるリグニン1g当たり添加したCMC-Ca中のCaの量 (μmole) を示す。

【0063】 ここで、上記紙層中のリグニンの量は、下記の方法により測定した。

【0064】 リグニンの測定

TAPPI standard T236 hm-8
「パルプのカッパー価」及び、TAPPI UM246

「マイクロカッパー価測定法」に準拠して、上記紙層中のカッパー価 (Kappa number) を測定する。この測定されたカッパー価に係数 (0.15) を乗じることによりリグニン量が求められる。測定の結果、この実施例に用いた第2層及び5層抄きライナー全層のリグニン含有率は、それぞれ7.81重量%、7.49重量%であった。

【0065】 また、上記防かび試験は、下記の方法により試験を行った。

10 防かび試験

TAPPI (アメリカ紙パルプ技術協会) が規定するTAPPI Standard T 487 pm-85に基づいて防かび試験を行った。すなわち、試験菌の栄養源としてデキストロースを0.5%添加した無機塩寒天培地に $50 \times 50\text{ mm}$ の試験片を置き、試験菌の孢子懸濁液を試験片にふりかけた。培養は 30°C で14日間行い、7日目と14日目にカビの生育を観察した。用いた試験菌株は、アスペルギルス・ニガー TUA234 (*Aspergillus niger* TUA234) 及び、アスペルギルス・フミガタス IFO 6344 (*Aspergillus fumigatus* IFO 6344) である。表中に示す防かび性評価についての記号は下記の意味を示す。

○: 防かび性有り (菌糸の発育が認められない。)

△: 防かび性中程度 (菌糸の発育部分の面積は、全体の $1/3$ を越えない。)

×: 防かび性無し (菌糸の発育部分の面積は、全体の $1/3$ を越える。)

【0066】 (比較例1~3) 抄紙時の添加による銀含有抗菌剤の添加。

30 銀含有抗菌剤として製造例2で製造した架橋型CMC-Ag (DS=0.53、銀含有率: 0.28%) を表3に記載の量添加し、アルカリ土類金属塩を添加しない点以外は、実施例1と同様にして5層ライナーを抄紙した。得られた5層ライナーを実施例1に記載の方法にしたがって防かび試験を行った。14日経過後の結果を表3に示す。

【0067】

【表1】

			実施例			
			1	2	3	4
紙	坪量 (g/m ²)	第2層 (全体)	50 (345)	49 (344)	47 (342)	45 (340)
	リジン量(g/m ²)	第2層 (全体)	3.9 (25.8)	3.8 (25.8)	3.7 (25.6)	3.5 (25.4)
CMC-Ag						
	添加率 (%)	第2層 (全体)	2.0 (3.6)			
	添加量 (g/m ²)	第2層	12.8			
	Ag添加量 (mg/m ²)	第2層	37.1			
	Ag/紙 (mg/g)	第2層 (全体)	0.58 (0.10)			
CMC-Ca						
	添加率 (%)	第2層 (全体)	1.7 (0.31)	3.4 (0.61)	6.8 (1.2)	10.2 (1.8)
	添加量 (g/m ²)	第2層	1.1	2.2	4.3	6.5
	Ca添加量 (mg/m ²)	第2層	50	100	200	300
	Ca/リジン (μmole/g)	第2層 (全体)	319 (48)	658 (97)	1365 (195)	2148 (294)
防かび試験 (14日後)						
	Aspergillus niger		○	○	○	○
	Aspergillus fumigatus		○	○	△	△

【0068】

【表2】

			実施例				
			5	6	7	8	9
紙	坪量 (g/m ²)	第2層 (全体)	45 (340)	44 (339)	43 (338)	41 (336)	38 (333)
	リグニン量(g/m ²)	第2層 (全体)	3.5 (25.4)	3.4 (25.4)	3.3 (25.3)	3.2 (25.1)	3.0 (25.0)
CMC-Ag							
	添加率 (%)	第2層 (全体)	3.0 (5.3)				
	添加量 (g/m ²)	第2層	19.2				
	Ag添加量 (mg/m ²)	第2層	55.7				
	Ag/紙 (mg/g)	第2層 (全体)	0.87 (0.16)				
CMC-Ca							
	添加率 (%)	第2層 (全体)	0.34 (0.061)	1.7 (0.31)	3.4 (0.61)	6.8 (1.2)	10.2 (1.8)
	添加量 (g/m ²)	第2層	0.22	1.1	2.2	4.3	6.5
	Ca添加量 (mg/m ²)	第2層	10	50	100	200	300
	Ca/リグニン (μmole/g)	第2層 (全体)	72 (9.8)	366 (49)	751 (99)	1581 (199)	2507 (300)
防かび試験 (14日後)							
	Aspergillus niger		○	○	○	○	○
	Aspergillus fumigatus		○	○	○	○	○

【0069】

【表3】

			比較例		
			1	2	3
紙	坪量 (g/m ²)	第2層 (全体)	50 (345)	43 (338)	37 (332)
	リグニン量(g/m ²)	第2層 (全体)	3.9 (25.9)	3.4 (25.3)	2.9 (24.8)
CMC-Ag					
	添加率 (%)	第2層 (全体)	21.5 (3.8)	32.2 (5.7)	42.0 (7.7)
	添加量 (g/m ²)	第2層	13.8	20.6	27.5
	Ag添加量 (mg/m ²)	第2層	37.1	55.7	74.2
	Ag/紙 (mg/g)	第2層 (全体)	0.58 (0.10)	0.87 (0.16)	1.2 (0.21)
防かび試験 (14日後)					
	Aspergillus niger		×	△	△
	Aspergillus fumigatus		×	△	×

【0070】 (結果) 実施例1~9と比較例1~3から、CMC-Caを添加した場合、銀の含有量が0.5

8mg/gと少ない場合でも防かび効果を示し、逆に、
 30 CMC-Caを添加しない場合は、銀の含有量が1.2
 mg/gと多い場合でも防かび効果を示さなかった。

【0071】 (実施例10~13) 抄紙時の添加による
 銀含有抗菌剤及びアルカリ土類金属塩の添加、並びにそ
 の添加位置

銀含有抗菌剤及びアルカリ土類金属塩を5層ライナーの
 第3層(坪量78g/m²)に添加した以外は、実施例
 1と全く同様にして5層ライナーを製造した。得られた
 5層ライナーを実施例1に記載の方法にしたがって防か
 び試験を行った。14日経過後の結果を表4に示す。

40 【0072】

【表4】

			実施例			
			10	11	12	13
紙	坪量 (g/m ²)	第3層 (全体)	64 (345)	63 (344)	61 (342)	59 (340)
	リグニン量 (g/m ²)	第3層 (全体)	4.8 (25.8)	4.7 (25.8)	4.6 (25.6)	4.4 (25.4)
CMC-Ag						
	添加率 (%)	第3層 (全体)	16.4 (3.6)			
	添加量 (g/m ²)	第3層	12.8			
	Ag添加量 (mg/m ²)	第3層	37.1			
	Ag/紙 (mg/g)	第3層 (全体)	0.48 (0.10)			
CMC-Ca						
	添加率 (%)	第3層 (全体)	1.4 (0.31)	2.8 (0.61)	5.5 (1.2)	8.3 (1.8)
	添加量 (g/m ²)	第3層	1.1	2.2	4.3	6.5
	Ca添加量 (mg/m ²)	第3層	50	100	200	300
	Ca/リグニン (μmole/g)	第3層 (全体)	260 (48)	529 (97)	1094 (195)	1702 (294)
防かび試験 (14日後)						
	Aspergillus niger		△	△	△	△
	Aspergillus fumigatus		△	×	×	×

【0073】(結果) 第3層に銀含有抗菌剤及びアルカリ土類金属塩を含有させた場合でも、防かび効果を示すことが明らかとなった。

【0074】(実施例14) 抄紙時の添加による銀及びアルカリ土類金属含有抗菌剤の添加

実施例1に記載の方法に従って、5層ライナーを抄紙した。添加した抗菌剤として、製造例5で製造した架橋型 CMC-Ag・Ca (DS=0.56、銀含有率0.28%、カルシウム含有率1.32%) を表5に記載の量添加した。得られた5層ライナーを実施例1に記載の方法に従って、試験菌株としてアスペルギルス・ニガー TUA234 (Aspergillus niger TUA234) を用いて防かび試験を行った。7日経過後及び14日経過後の結果を表5に示す。

【0075】

【表5】

			実施例 14	比較例 2
紙	坪量 (g/m ²)	第2層 (全体)	43 (338)	
	リグニン量 (g/m ²)	第2層 (全体)	3.4 (25.3)	
CMC-Ag・Ca 又は CMC-Ag				
	添加率 (%)	第2層 (全体)	33.2 (25.3)	
	添加量 (g/m ²)	第2層	20.6	
	Ag添加量 (mg/m ²)	第2層	55.7	
	Ag/紙 (mg/g)	第2層 (全体)	0.87 (0.16)	
	Ca添加量 (mg/m ²)	第2層	263.7	-
	Ca/リグニン (μmole/g)	第2層 (全体)	1935 (260)	-
防かび試験	7日後 14日後		○ ○	△ △

【0076】(結果) 銀とカルシウムの両方を含有する CMC-Ag・Ca は、実施例1～9と同様に防かび効果に優れた。この場合、CMC-Ag・Caの添加量は上記のCMC-Ag及びCMC-Caを個別に添加した総量よりも少なくなる利点を持っている。例えば、同一

銀添加量の下では、実施例14のCMC-Ag・Caの添加量は20.6 g/m²であるのに対して、実施例9のCMC-Ag及びCMC-Caの添加総量は25.7 g/m²となるので、添加率約20%もの削減となった。

【0077】(実施例15~21)噴霧法による銀含有抗菌剤及びアルカリ土類金属塩の添加

古紙からなる5層抄きライナーを各層毎に剥離し、その各層の離解物を用いて、各層の紙層を抄紙した。このとき、表層から第2層目の紙層を抄紙した後、この紙層の裏面に製造例2で製造した架橋型CMC-Ag (DS=0.54、銀含有率:0.44%)及び製造例3で製造した架橋型CMC-Ca (DS=0.58、カルシウム含有率:4.84%)の懸濁液を表6に記載の量をスプレーで噴霧した。その後、各層を重ねて圧縮、乾燥して5層抄きのライナーを製造した。得られた5層ライナー*

*を実施例1に記載の方法にしたがって、試験菌株としてアスペルギルス・ニガー TUA234 (Aspergillus niger TUA234)を用いて防かび試験を行った。7日経過後及び14日経過後の結果を表6に示す。

【0078】(比較例4~6)噴霧法による抗菌剤の添加

実施例15に記載の方法に従って5層ライナーを抄紙した。噴霧した銀含有抗菌剤として、製造例2で製造した架橋型CMC-Agを表7に記載の量を添加し、アルカリ土類金属塩は添加しなかった。得られた5層ライナーを実施例1に記載の方法にしたがって、試験菌株としてアスペルギルス・ニガー TUA234 (Aspergillus niger TUA234)を用いて防かび試験を行った。7日経過後及び14日経過後の結果を表7に示す。

【0079】

【表6】

			実 施 例						
			15	16	17	18	19	20	21
紙	坪量 (g/m ²)	第2層 (全体)	64 (358)						
	グリン量(g/m ²)	第2層 (全体)	5.0 (26.8)						
CMC-Ag									
添加量 (g/m ²)			3.38			4.61			
Ag添加量 (mg/m ²)			15.0			20.0			
Ag/紙 (mg/g)		第2層 (全体)	0.23 (0.042)			0.31 (0.056)			
CMC-Ca									
添加量 (g/m ²)			2.05	3.08	4.16	1.03	2.05	3.08	4.16
Ca添加量 (mg/m ²)			99.4	149.1	201.2	49.7	99.4	149.1	201.2
Ca/グリン (μmole/g)		第2層 (全体)	460 (92)	744 (138)	1003 (187)	248 (46)	460 (92)	744 (138)	1003 (187)
防かび試験	7日後		△	△	△	△	○	○	△
	14日後		×	×	×	△	△	○	△

【0080】

【表7】

			比較例		
			4	5	6
紙	坪量 (g/m ²)	第2層 (全体)	64 (359)		
	リグニン量(g/m ²)	第2層 (全体)	5.0 (26.9)		
CMC-Ag					
添加量 (g/m ²)			3.38	4.51	5.26
Ag添加量 (mg/m ²)			15.0	20.0	30.0
Ag/紙 (mg/g) 第2層 (全体)			0.23 (0.042)	0.31 (0.066)	0.47 (0.084)
防かび試験	7日後		×	△	△
	14日後		×	×	△

【0081】(結果) 実施例15～21と比較例4～6から、CMC-Caを添加した場合、銀の含有量が0.31mg/gと少ない場合でも防かび効果を示し、逆に、CMC-Caを添加しない場合は、銀の含有量が0.47mg/gと多い場合でも防かび効果が弱かった。また、実施例1～9と実施例15～21を比較すると、噴霧法により紙層と紙層の間に噴霧したほうが、銀含有抗菌剤の添加量が少量ですむことがわかった。

【0082】(実施例22～25) アルカリ土類金属塩として架橋型CMC-Mg使用

実施例15に記載の方法に従って5層ライナーを抄紙した。噴霧した銀含有抗菌剤として、製造例2で製造した*

*架橋型CMC-Agを表8に記載の量を添加し、アルカリ土類金属塩として、製造例4で製造した架橋型CMC-Mgを表8に記載の量添加した。なお、表中の「Mg/紙」は、紙(第2層の紙層又は多層紙全体)中に含まれるリグニン1g当たり添加したCMC-Mg中のMgの量(μmole)を示す。得られた5層ライナーを実施例1に記載の方法にしたがって、試験菌株としてアスペルギルス・ニガー TUA234 (*Aspergillus niger* TUA234)を用いて防かび試験を行った。7日経過後及び14日経過後の結果を表8に示す。

【0083】

【表8】

			実施例			
			22	23	24	25
紙	坪量 (g/m ²)	第2層 (全体)	64 (359)			
	リグニン量(g/m ²)	第2層 (全体)	5.0 (26.9)			
CMC-Ag						
Ag添加量 (mg/m ²)			15.0			
Ag/紙 (mg/g) 第2層 (全体)			0.23 (0.042)			
CMC-Mg						
Mg添加量 (mg/m ²)			50.4	100.8	149.7	200.2
Mg/リグニン (μmole/g) 第2層 (全体)			415 (77)	830 (154)	1232 (229)	1648 (306)
防かび試験	7日後		△	△	△	△
	14日後		△	△	×	×

【0084】(結果) アルカリ土類金属塩として架橋型CMC-Mgを用いた場合でも、防かび効果を示すことが明らかとなった。

【0085】(実施例26～27) 噴霧法による銀及びアルカリ土類金属含有抗菌剤の添加

実施例15に記載の方法に従って5層ライナーを抄紙した。噴霧した銀含有抗菌剤として、製造例5で製造した架橋型CMC-Ag・Ca (DS=0.53、銀含有率0.37%、カルシウム含有率0.86%、及び、DS=0.55、銀含有率0.33%、カルシウム含有率

1. 89%)を表9に記載の量を添加した。得られた5層ライナーを実施例1に記載の方法に従って、試験菌株としてアスペルギルス・ニガー TUA234 (*Aspergillus niger* TUA234)を用いて防かび試験を行った。7日経過後及び14日経過後の結果を表9に示す。

【0086】

【表9】

			実施例		比較例
			26	27	6
紙	坪量 (g/m ²)	第2層 (全体)	64 (359)		
	リグニン量 (g/m ²)	第2層 (全体)	5.0 (26.9)		
CMC-Ag・Ca又はCMC-Ag					
添加量 (mg/m ²)			8.00	9.14	5.26
Ag添加量 (mg/m ²)			30.0		
Ag/紙 (mg/g)		第2層 (全体)	0.47 (0.084)		
Ca添加量 (mg/m ²)			69.5	172.8	-
Ca/リグニン (μmole/g)		第2層 (全体)	347 (64)	862 (160)	-
防かび試験	7日後		○	○	△
	14日後		○	○	△

【0087】(結果) 実施例26及び27と比較例6から、Caを添加する際に、CMC-Ag・Caを用いた場合にも実施例15～21と同様に防かび効果に優れた。この場合、CMC-AgとCMC-Caの両方を加える場合に比べて、CMCとしての総添加量が少量で良いという利点を持つ。

【0088】(実施例28) 抄紙白水による防かび性阻害の無効化

古紙からなる5層抄きライナーを各層毎に剥離し、その各層を抄紙白水を用いて離解し、各層の紙層を抄紙した。このとき、表層から第2層目の紙層を抄紙した後、この紙層の裏面に先ずリン酸カルシウムの懸濁液をスプレーで噴霧した後、製造例2で製造した架橋型CMC-Ag (DS=0.55、銀含有率0.65%)の懸濁液を表10に記載の量を噴霧した。その後、各層を重ねて圧縮、乾燥して5層抄きのライナーを製造した。得られた5層ライナーを実施例1に記載の方法に従って、防かび試験を行った。7日経過後及び14日経過後の結果を表10に示す。

【0089】(比較例7) 抄紙白水による防かび性阻害古紙からなる5層抄きライナーを各層毎に剥離し、その各層を抄紙白水を用いて離解し、各層の紙層を抄紙した。このとき、表層から第2層目の紙層を抄紙した後、この紙層の裏面に製造例2で製造した架橋型CMC-Ag (DS=0.55、銀含有率0.65%)の懸濁液を

表10に記載の量を噴霧した。その後、各層を重ねて圧縮、乾燥して5層抄きのライナーを製造した。得られた5層ライナーを実施例1に記載の方法に従って、防かび試験を行った。7日経過後及び14日経過後の結果を表10に示す。

【0090】

【表10】

			実施例		比較例
			28	6	7
紙	坪量 (g/m ²)	第2層 (全体)	64 (359)		
	リグニン量 (g/m ²)	第2層 (全体)	5.0 (26.9)		
CMC-Ag					
添加量 (g/m ²)			4.61	5.26	4.61
Ag添加量 (mg/m ²)			30.0		
防かび試験	<i>Aspergillus niger</i>	7日後	○	△	△
		14日後	△	△	×
	<i>Aspergillus fumigatus</i>	7日後	○	△	△
		14日後	△	△	×

【0091】(結果) 比較例6に対し、紙料離解時に抄紙白水を用いた比較例7は防かび性に劣るという結果となった。これは、抄紙白水中に含まれる成分、特に塩素イオンによりCMC-Ag中の銀イオンが塩化銀に変化し、散逸したためであると考えられる。一方、実施例28では防かび性に優れた結果が得られた。

【0092】リン酸カルシウムはハロゲンイオンを吸着することが知られており、本法に於いては紙層中におけるハロゲンイオンをリン酸カルシウムに吸着させることにより固定化し、ハロゲンイオンと銀イオンとの反応を防ぎ、銀分が塩化銀となって抄紙白水中に流出するのを防ぐものである。このとき、リン酸カルシウムが固体で存在さえすればよい。また、リン酸カルシウムは若干の溶解度を持ち、微量に溶解したカルシウムイオンが実施例15～21及び26～27と同様の機能を発揮し、リグニン等の防かび性阻害物質をマスクする働きを付与するものと思われる。

【0093】(実施例29～32) 合紙における銀、又は銀及びアルカリ土類含有抗菌剤の添加

接着剤として酢酸ビニルエマルジョン又は尿素リン酸エステル化コーンスターチを使用し、製造例5記載の架橋型CMC-Ag・Ca (DS=0.56、銀含有率0.28%、カルシウム含有率1.32%)を表11に記載の量を混合したものを、ライナーにコート厚125μmとなるように塗工した。これに、坪量70g/m²又は坪量50g/m²のクラフト紙を貼り合わせた。得られた合紙ライナーを実施例1に記載の方法に従って、試験菌株としてアスペルギルス・ニガー TUA234 (*Aspergillus niger* TUA234)を用いて防かび試験を行っ

た。14日経過後の結果を表11に示す。

【0094】(比較例8～11)合紙における架橋型CMC-Naの添加

実施例29～32に記載の方法に従って、製造例1に記載の架橋型CMC-Na(DS=0.55%)又は製造例2に記載の架橋型CMC-Ag(DS=0.56%、銀含有率0.29%)を表11に記載の量を使用して、*

*合紙ライナーを作成した。得られた合紙ライナーを実施例1に記載の方法に従って、試験菌株としてアスペルギルス・ニガー TUA234(Aspergillus niger TUA234)を用いて防かび試験を行った。14日経過後の結果を表11に示す。

【0095】

【表11】

	実施例		比較例		実施例		比較例		
	29	30	8	9	31	32	10	11	
ライナーの坪量 (g/m ²)	359				359				
クラフト紙の坪量(g/m ²)	70	50	70	70	70	50	70	70	
接着剤	酢酸ビニルエマルジョン				尿素リン酸エステル化コーンスターチ				
CMC-Ag・Ca, CMC-Ag, 又は, CMC-Na									
添加量 (g/m ²)	13.2	13.2	13.2	13.2	11.8	11.8	11.8	11.8	
Ag添加量 (mg/m ²)	37	37	-	38	33	33	-	33	
Ca添加量 (mg/m ²)	174	174	-	-	155	155	-	-	
防かび試験	14日後	○	○	×	△	○	○	×	△

【0096】(結果)比較例9、11では、銀イオンが存在しても防かび性は中程度であるのに対し、実施例29～32では同一銀添加量でカルシウムイオンの存在により、防かび性が向上した。また、接着剤の種類や合紙するクラフト紙の坪量に係わらず良好な防かび性を発揮した。

【0097】

【発明の効果】この発明によれば、銀含有抗菌剤に含有される銀よりも抗菌性阻害物質に取り込まれやすいアルカリ土類金属を含有するアルカリ土類金属塩を抗菌剤と共に、上記のリグニン等の抗菌性阻害物質を含有する紙

に配したので、リグニン等の抗菌性阻害物質に取り込まれる銀含有抗菌剤の量を低く抑えることができ、抗菌・防かび効果を有効に発揮させることができる。

【0098】また、食品等の輸送時の段ボールや中敷に用いると、これらが濡れによりかび等が発生し、かび等において上記食品等につくのを防止することができる。

【0099】さらに、食品以外の雑貨、薬品、洗剤、化粧品、タバコ、衛生材料等の包装容器等にも有効に使用することができる。